사철 제련을 통해 생산된 슬래그와 괴련철의 재료과학적 특성 비교

조성모 | 조현경 | 권인철* | 조남철¹

국립공주대학교 문화재보존과학과, *국립현대미술관 작품보존미술은행관리과

Material Characteristic of Slags and Iron Bloom Produced by Smelting Process Using Sand Iron

Sung Mo Cho | Hyun Kyung Cho | In Cheol Kwon* | Nam Chul Cho¹

Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University, Gongju, 32588, Korea

*Department of Conservation and Art Bank, National Museum of Modern and Contemporary Art,
Korea, Gwacheon, 13829, Korea

¹Corresponding Author: nam1611@kongju.ac.kr, +82-41-850-8541

초 록 본 연구에서는 전통 제련법을 토대로 사철을 이용해 괴련철 생산을 재현하고 슬래그 및 괴련철을 분석하여 재료학적 특성을 알아보았다. 원료는 고문헌을 토대로 경주사철과 포항사철을 이용했다. WD-XRF 및 XRD 결과 경주사철은 저티탄사철의 Magnetite이며 포항사철은 고티탄사철의 Magnetite와 Ilmenite가 혼합됨을 확인하였다. 슬래그의 XRD 및 미세조직 분석결과 경주사철 슬래그는 Fayalite와 Wüstite, 포항사철 슬래그는 Titanomagnetite와 Fayalite가 확인되어 사철의 Ti 함량에 따른 조직의 차이를 확인하였다. 괴련철의 미세조직의 분석결과 경주사철 괴련철은 표면에 공석강에 가까운 탄소함량을 보이는 Pearlite가 우세하며, 내부는 Ferrite와 Pearlite가 혼재된 아공석강이었다. 포항사철 괴련철은 순철에 가까운 Ferrite이었다. 괴련철의 철물화를 위해서는 내부 불순물 제거, 조직을 치밀하게 하는 정련 및 단점이 필요함을 확인하였다. 향후 다양한 조건의 전통 제철 실험을 통해 제철부산물의 성격을 규명하고 제철 유적의 특징을 알아보는데 중요한 데이터로 활용 가능할 것이다.

중심어: 사철, 고대 제련, 슬래그, 괴련철, 제철

ABSTRACT This study replicated traditional smelting methods to produce iron blooms from sand iron. The metallurgical properties of the slag and the iron blooms were analyzed. The sand iron materials used in the smelting experiments, which were based on ancient documents, were collected from Gyeong-Ju and Pohang. Analysis by WD-XRF and XRD showed that Gyeong-Ju's sand iron contains a high-titanium, with magnetite, and Pohang's sand iron contains a low-titanium, which magnetite and ilmenite were mixed. Analysis of the slag with XRD, and the micro-structure with metal microscopes and SEM-EDS, confirmed that the major compounds in the slag of the Gyeong-Ju's sand iron were fayalite and wüstite, and those in the slag of the Pohang's sand iron were titanomagnetite and fayalite. The differences in the main constituents were confirmed according to the Ti quantity. Finally, we observed the microstructures of the iron blooms. In the case of the iron bloom produced from Gyeong-Ju's sand iron, the outside was found to be dominantly a pearlite of eutectoid steel, while the inside was a hypo-eutectoid steel where ferrite and pearlite were mixed together. While, the major component of the iron bloom produced from Pohang's sand iron was ferrite, which is almost like pure iron. However, there were many

impurities inside the iron blooms. Therefore, this experiment confirmed that making ironware required a process that involved removing internal impurities, refining, and welding. It will be an important data to identify the characteristics of iron by-products and the site through traditional iron-making experiments under various conditions.

Key Words: Sand iron, Ancient smelting, Slag, Iron bloom, Iron-making

1. 서 론

정확한 시기를 알 수는 없지만 인류가 철을 사용하기 시작한 시점은 운철이나 산불로 인해 철광석이 우연히 환원되어 얻어진 괴련철을 사용한 것이 시작으로 알려져 있다. 기원전 2750년 이집트 기자(Giza)의 피라미드에서 발견된 철편을 비롯하여 세계 여러 지역에서 철편이 발견되었으므로 적어도 기원전 3500년에서 4000년 이전에는 인류가 철을 이용했을 것이다(Tylecote, 1992; Yang, 1996). 제련은 자연 상태로 존재하는 철광석 및 사철을 환원시켜 괴련철(塊煉鐵, iron bloom)을 생산하는 과정이다(Lee, 2017). 고대의 제련(製鍊)에서는 지역별로 유사한 원료를 이용하여 철제 농기구 혹은 공구제작을 위한 괴련철을 생산했다(Park, 2004). 그러나 국내 제철 재현실험은 철광석을 중심으로 이루어지고 있으며 사철을 이용한 제철연구는 거의 미비한 실정이다(Jungwon National Research Institute of Cultural Heritage and Museum of Iron, 2014). 고대에는 문헌상 많은 지역에 사철이 존재하였으며, 또한 이를 통해 제철 작업이 이루어졌음을 확인할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 고문헌을 토대로 경주(慶州) 감포(甘浦)와 포항(浦項) 해안가에서 채취한 사철을 통해 전통 제철 실험을 했다.

사철이란 사광상(砂鑛床)의 일종이며, 수성암(水成岩)의 풍화, 침식에 의하여 분리한 자철광(磁鐵鑛) 입자가 유수의 작용으로 운반되어 하상(河床)이나 해변 등에 퇴적된 것이다(Cho, 2015). 이전의 사철을 분석한 연구결과를 보면, 김제 장흥리 은곡제철유적에서 출토된 사철의 경우 TiO_2 가 0.99%, ZrO_2 이 0.24%, 슬래그에서는 TiO_2 가 0.6%, ZrO_2 이 1.0%, 노벽에서는 TiO_2 가 0.46%, ZrO_2 이 0.02%가 나와 사철을 이용하여 제련한 것을 알 수 있다(Oh, 2015). 또한 나주 북암리 제철유적 노벽의 편에서는 TiO_2 가 1.53% 검출되었으며, 광주시 금곡동 유적 출토 사철에서는 TiO_2 가 3.56% 검출되었다(Yang, 1993). 여수시의 전라좌수영의 수군(水軍) 본영이 설치되었던 여수의 봉산동야철지에서 수습한 슬래그의 분석

결과 TiO_2 가 9.3%, V_2O_5 가 0.39% 검출되어(Choi *et al.*, 1994) 이 당시 전라좌수영에서는 사철을 사용하여 무기를 제작하였음을 알 수 있다. 이렇듯 사철은 당시에도 제련되어 사용되었음을 알 수 있다(Oh, 2015).

국내 사철의 산지는 Figure 1에서 볼 수 있듯이 전국적으로 분포되어 있다. 먼저, 『신증동국여지승람(新增東國輿地勝覽)』 권19의 충청남도 태안군 토산조에서는 “철이 다수산곳(多修山串)에서 나온다”라고 언급 하고 있다(Lee, 1991). 태안의 신두리 해안 사구 지역에서는 현재에도 소량의 사철이 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 태안지역에서는 신두리 가마, 소근리 섭바탕, 평천리, 반곡리 징관골, 달산리야철지 등 여러 곳의 야철지 유적들이 존재하고 있어 많은 사철이 생산되었을 가능성이 높은 지역이다(Lee, 2009). 또한 『서산시문화유적분포지도』에 언급된 서산시의 야철지는 남정리 공수골, 인지면 남정리 샘골지, 부석면 송시리 불무골 등 총 13곳으로 많은 야철지가 밀집되어 있다. 이중에서도 대산반도(大山半島) 지역은 백제시대의 부성산성을 중심으로 쇠팽이, 은부리, 산수골, 영탑리, 무장리 철장골 등과 명지고분, 기은리고분 등의 백제고분들이 분포되어 있다. 이곳의 북쪽 도성리(桃星里)에는 ‘쇠팽이(鐵洞, 鐵山)’이라는 지명이 있으며 『여지도서(輿地圖書)』 충청도 서산군 지곡면조에는 ‘고수철리(古水鐵里)’라 나오는데 이것은 대요리(大要里)의 옛 지명으로 대요리에는 지금도 ‘무쇠점(鐵店)’이라는 마을 이름이 남아있다. 도성리에는 금·은·연·철 등을 채굴하였던 서성광산이 있었던 곳으로 철과 관련된 지명이 지곡면(地谷面) 일대에 집중되어있음은 이곳이 고대로부터 대규모의 철산지(鐵產地)였음을 증명해주고 있다. 또한 『세종실록(世宗實錄)』의 기록에 따라 경주, 포항에서도 사철이 존재하였다는 기록이 존재한다(Oh, 2015).

현재 제철을 위한 제련을 연구하는 기관들은 대체로 사철을 이용하여 제련하는 것이 아니라 철광석을 이용하여 제련실험을 실시하고 있어, 사철 제련과 관련된 실험 고고학적 연구는 아주 미비한 실정이다(Choi *et al.*, 1991;

Jeong, 2002; Lee, 2003).

사철의 제련은 최초 제련로(製鍊爐)의 온도를 사철을 녹일 수 있는 1,600℃로 온도를 올린 후 사철과 목탄(木炭)을 단계별로 장입한 후 주기적으로 슬래그를 배출하여 제련로 내부의 찌꺼기를 제거한다. 이 과정을 통해 최종적으로 괴련철을 생산하게 된다.

본 연구에서는 고문헌을 토대로 한반도 동남부의 지역별 사철인 경주사철과 포항사철의 성분을 분석하고, 사철 제련과정 중에 생성된 슬래그와 괴련철을 분석하여, 각 사철로 생산된 슬래그와 괴련철의 공통점과 차이점을 규명하여 향후 고대 제철유적에서 출토되는 다양한 부산물들의 특징을 규명하는데 활용하고자 한다.

2. 제련 실험과정

제련실험을 진행하기 위해 먼저 제련로를 제작하였다. 제련로의 설계는 고대 제철유적 및 고문헌을 기반으로 하였다. 고대의 제련관련 기록들은 대부분 남아있지 않으므로 제철유구를 통해서 형태를 유추할 수 있다. 국내 대표적인 제련유적으로는 충북 진천군 석장리 제철유적이 있다. 이 유적에서는 제철로를 포함하여 36기의 철 생산 혹은 철제품 제작과 관련된 유구가 조사되었고, 제철로, 용해로, 단야로 등이 함께 분포하는 것으로 조사되었다. 또한 공주 석장리 유적에서는 26기의 노와 철 생산 관련 수혈 17기가 조사되었다. 제련로의 형태는 대부분

이 원형이며 일부가 장방형이나 세장방형이 확인되었다. 원형로의 경우 직경 115~150 cm 정도 크기이며 일부는 배재구가 공반된 구조였다. 이를 통해 제련로를 설계하였다. 제련로 제작에는 황토(黃土)와 백토(白土), 석회석(石灰石)을 혼합하여 사용하였고 형태는 원형을 채택하였다. 제련로는 3단으로 제작하였다. 이는 제련이 끝날 때마다 제련로를 해체하는 과정을 줄이기 위해 3단으로 제작하였고, 제련로의 하단에는 슬래그를 배출하기 위한 직경 7 cm의 구멍을 만들었다. 제련작업에 사용된 연료는 소나무 목탄(3×3×3 cm)을 사용하였다.

제련과정의 시작은 목탄을 20 kg을 제련로에 넣어 점화하여, 완전히 건조시켰다. 불이 점화된 후 10분의 간격으로 사철 1 kg과 목탄 2.5 kg을 투입하였고, 하단의 구멍을 통해 슬래그를 배출하였다. 이 때 제련과정 중에는 어떠한 조재제도 첨가하지 않았으며 송풍은 하단의 송풍구를 통해 기계송풍을 실시하였다. 제련작업이 최종적으로 마무리된 후 제련로를 해체하여 생산된 괴련철을 꺼냈다.

경주사철의 제련은 총 17시간이 걸렸으며, 제련로의 최고온도는 1,600℃로 측정되었고, 장입한 사철은 70 kg, 목탄은 175 kg이었다. 또한 생산된 괴련철은 22 kg이며 회수율은 30.9%였다. 포항사철은 총 16시간이 소요되었으며, 제련로의 최고온도는 약 1,683℃로 측정되었다. 투입된 사철은 80 kg, 목탄은 220 kg이며 생산된 괴련철은 15 kg로 회수율은 19.50%였다.

3. 재료 및 방법

3.1. 연구재료

제련에 사용된 사철은 고문헌 사료를 토대로 경주사철(G)과 포항사철(P)을 사용하였다(Figure 2). 이를 이용하여 각각 2번의 제련실험을 실시하였고, 제련과정 중에 생성된 슬래그와 괴련철을 시료로 사용하였다. 경주사철 슬래그(GS)와 포항사철 슬래그(PS)는 각각 1차와 4차의 슬래그를 시료로 사용하였다(Kwon, 2016)(Figure 3). 또한 마지막으로 제련을 통해 생산된 경주사철 괴련철(GIB)과 포항사철 괴련철(PIB)을 시료로 사용하여 금속학적 특징을 알아보았다(Figure 4). 이 때 분석에 사용된 괴련철은 슬래그와 완전한 분리가 어려워 슬래그와 괴련철이 붙어있는 시료를 선택하였다.

Figure 1. The map shows sand iron sites throughout the Korean Peninsula(Oh, 2015).

3.2. 연구방법

경주사철(G)과 포항사철(P)의 재료과학적 분석을 위해 WD-XRF(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy : S4 Pioneer, Bruker, Germany), XRD(X-ray Diffraction System : X'pertPRO MPD, Philips, Netherlands), SEM-EDS(Scanning Electron Microscope : SEM MIRA3-

Energy Dispersive Spectrometer : EDS, QUANTAX 200, Bruker, Germany)를 이용했다.

경주사철 슬래그(GS)와 포항사철 슬래그(PS)는 WD-XRF를 통해 성분별 조성을 분석하였고, XRD를 이용해 고체 화합물을 분석하였다. 또한 금속현미경(Metallurgical Microscope, DM 2500M, Leica, Germany)으로 미세조직의 모습을 관찰하고, SEM-EDS를 이용해 비금속개재물

Figure 2. Gyeong-Ju iron sand(a), Pohang iron sand(b).

Figure 3. GS1(a), 4(b) are slag of Gyeong-Ju iron sand, PS1(c), 4(d) are slag of Pohang iron sand.

Figure 4. Iron bloom of Gyeong-Ju iron sand(a), Iron bloom of Pohang iron sand(b).

Table 1. WD-XRF data of Gyeong-Ju iron sand and Pohang iron sand

Sample	Major composition(wt%)									
	T·Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅
G	66.10	90.34	5.23	2.96	0.28	-	-	0.24	0.58	0.38
P	61.69	79.36	1.42	0.72	1.06	0.19	0.07	0.42	15.48	0.65

의 성분을 분석하였다.

마지막으로 경주사철 괴련철(GIB), 포항사철 괴련철(PIB)은 금속현미경으로 미세조직을 관찰하고, SEM-EDS를 이용해 비금속개재물의 성분을 분석하였다.

4. 실험결과

4.1. 사철 분석결과

경주사철(G)과 포항사철(P)의 화합물을 WD-XRF를 통해 분석하였다. 주성분 분석결과 경주사철과 포항사철의 전철량이 각각 66.1 wt%, 61.69 wt%로서 철의 함량이 높은 부광에 속하며 특히 TiO₂ 함량이 경주사철의 경우는 0.58 wt%이나 포항사철은 15.48 wt%로서 큰 차이를 보여주고 있다. 즉, 경주사철은 TiO₂ 함량이 낮은 저티탄사철이며, 포항사철은 TiO₂ 함량이 높은 고티탄사철임을 알 수 있다(Kwon, 2016). 또한 포항사철의 경우에는 MgO, K₂O 성분이 검출되나 경주사철에서는 검출되지 않고 있어 향후 지역별 사철을 구분하는데 중요한 지표 원소가 될 것으로 본다(Table 1).

XRD를 통해 경주사철과 포항사철의 화합물을 분석하였다. 경주사철의 경우에는 Magnetite와 Hematite가 확인되었으며, 포항사철의 경우에는 경주사철과 마찬가지로 Magnetite가 확인됨과 동시에 추가적으로 Ilmenite(FeTiO₃)가 확인되었다. 포항사철의 경우 Ti 함량이 높아 Magnetite 이외에 철티탄광석인 Ilmenite가 함께 공존하는 것으로 보인다. 두 종류의 사철에서 공통적으로 Magnetite가 확인되었기 때문에 자철광 계열의 광석이 풍화가 일어나 퇴적된 것으로 추정된다(Figure 5).

경주사철(G)과 포항사철(P)을 SEM-EDS로 분석한 결과 가장 두드러진 특징은 경주사철은 Ti가 검출되지 않은 반면, 포항사철은 Ti가 검출되었다는 것이다. 또한 표면은 풍화가 심하며 포항사철의 경우는 경주사철에 비하여 Mg와 Mn의 양이 검출되어 지역별 차이를 보여주고 있다(Figure 6, Table 2).

Figure 5. XRD graph of Gyeong-Ju iron sand and Pohang iron sand.

즉, WD-XRF와 SEM-EDS 분석결과를 통해 경주사철과 포항사철을 구분하는 중요한 원소는 Ti이며, 그 외 Mg이 각 지역을 구분하는데 유용한 원소임을 성분분석을 통해 알 수 있었다.

4.2. 슬래그 분석결과

경주사철 슬래그(GS)와 포항사철 슬래그(PS)의 WD-XRF 분석결과를 Table 3과 같다. 전철량이란 슬래그 속에 남아있는 Fe의 함량이며, 전철량을 통해 사철로부터 얻어진 철의 회수율을 추정할 수 있다. 이때 전철량이 적을수록 철의 회수율을 높았다는 것을 의미한다. 먼저 전철량을 살펴보면, 경주사철의 경우, 1차 슬래그는 전철량이 51.10 wt%이며, 4차 슬래그의 전철량은 57.21 wt%이다. 포항사철의 경우, 1차 슬래그는 전철량이 62.93 wt%이며, 4차 슬래그는 68.24 wt%로 확인되었다. 즉 경주와 포항사철을 통해 제련한 슬래그의 경우는 전철량이 높아 철의 회수율은 낮을 것으로 보인다.

또한 두 종류의 사철은 TiO₂의 함량에서도 차이를 보였는데, 경주사철 슬래그는 평균 0.75 wt%의 낮은 함량으로 확인되었으나, 이와 반대로 포항사철 슬래그는 평균 10.55 wt%의 높은 함량으로 확인되었다. 이는 고티탄

사철인 포항사철의 경우 Ti가 슬래그로 함께 배출되어 Ti가 거의 포함되지 않은 경주사철에 비해 Ti의 함량이 높게 검출된 것으로 보인다(Table 3).

즉 성분분석 결과를 통해 경주사철 슬래그와 포항사철 슬래그의 전철량을 비교했을 때, 경주사철의 철 회수율이 포항사철보다는 우수했으나 거의 차이가 크지 않음을 확인하였다. 또한 TiO_2 함량을 통해 원 사철의 함량이 슬래그에서도 나타난다는 것을 확인하였다. 특히 슬래그

에서는 SiO_2 , Al_2O_3 와 CaO 의 함량이 증가함을 보였는데, SiO_2 와 Al_2O_3 의 증가는 별다른 조제제를 첨가하지 않았음을 볼 때, 노벽과 송풍관에 있던 성분이 산화철과 반응하여 증가한 것으로 확인하였다. 또한 CaO 의 증가는 연료로 사용한 목탄의 재 성분과 제련로를 복원할 때 노벽에 바른 석회 성분에서 기인된 것으로 보인다.

XRD로 슬래그를 분석한 결과, 경주사철 슬래그의 경우 1차와 4차의 주요 화합물은 유출된 순서와 관계없이

Figure 6. SEM image of Gyeong-Ju iron sand(a), and Pohang iron sand(b).

Table 2. EDS results of Gyeong-Ju iron sand and Pohang iron sand

Analysis position	Element(wt%)										
	Fe	O	C	Ti	Si	Al	V	Ca	S	Mg	Mn
G-01	66.68	26.87	3.98	-	0.89	0.86	-	0.48	0.24	-	-
G-02	73.05	23.61	2.36	-	0.21	0.34	0.24	-	-	-	-
P-01	39.53	33.79	2.70	1.46	14.32	3.97	-	0.93	-	1.11	0.89
P-02	48.15	27.78	3.95	16.3	0.44	1.93	0.58	-	-	0.44	0.38

Table 3. WD-XRF data of GS1, GS4, PS1 and PS4

Sample	Major composition(wt%)										
	T·Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	MnO	MgO	K_2O	CaO	TiO_2	V_2O_5	P_2O_5
GS1	51.10	70.59	19.98	5.94	0.37	-	0.69	1.30	0.73	0.39	-
GS4	57.21	79.74	10.89	6.18	0.39	-	0.47	1.09	0.76	0.47	-
PS1	62.93	50.02	21.97	12.23	0.72	1.49	1.85	0.99	10.51	-	0.23
PS4	68.24	55.80	17.40	11.79	0.71	1.24	1.53	0.72	10.59	-	0.20

Fayalite와 Wüstite가 확인되어 일반적인 제철유적에서 출토되는 제련슬래그와 큰 차이가 없다. 포항사철 슬래그는 Ti 함량이 높으므로 Titanomagnetite와 Fayalite가 확인되었다. 즉 포항사철 슬래그에서 동정된 Titanomagnetite는 포항사철 슬래그에 함유된 Ti의 영향으로 생성되었으며, 특히 이 화합물은 Magnetite와 Ulvöspinel의 혼성결정으로 추정할 수 있다(Kwon, 2016)(Figure 7).

경주사철 슬래그를 1차와 4차를 금속현미경으로 관찰한 결과 공통적으로 회색 장주상의 Fayalite가 넓게 위치하고 있으며 그 위로 백색 견상의 Wüstite가 분포하고 있음을 확인할 수 있다(Figure 8). 또한 SEM으로 미세조직을 세부 관찰하고 각 미세조직의 성분을 EDS로 분석한 결과가 Figure 9와 Table 4와 같다. 1차 슬래그 미세조직의 경우 GS1(a)-01과 GS1(a)-02는 바탕 기지 조직이며,

Figure 7. XRD graphs of GS1(a), GS4(b), PS1(c) and PS4(d).

Figure 8. Metallurgical microscope of GS1(a- $\times 100$, b- $\times 200$) and GS4(c- $\times 100$, d- $\times 200$).

GS1(a)-03은 Fayalite, GS1(a)-04는 Wüstite 조직이다. 4차 슬래그 미세조직의 경우는 1차 슬래그에 비해 전상의 Wüstite가 좀 더 넓게 분포하고 있으며, GS4(b)-01은 바탕기지 조직이며, GS4(b)-02는 Fayalite, GS4(b)-03은 Wüstite 조직을 보여주고 있다(Figure 9, Table 4).

포항사철 슬래그 1차와 4차를 금속현미경으로 관찰한 결과 공통적으로 회색 장주상의 Fayalite가 넓게 위치하고 있으나, 그 위로 백색의 다양한 결정들이 넓게 분포하

고 있다(Figure 10). SEM으로 미세조직을 세부 관찰하고 각 미세조직의 성분을 EDS로 분석한 결과가 Figure 11과 Table 5와 같다. 1차 슬래그의 경우 PS1(a)-01은 바탕기지 조직이며, PS1(a)-02는 회색 장주상의 Fayalite이며, PS1(a)-03은 Ti함량이 높은 Magnetite이다. 4차 슬래그의 미세조직은 PS4(b)-01은 바탕기지 조직이며, PS4(b)-02는 회색 장주상의 Fayalite, PS4(b)-03, PS4(b)-04는 Mg함량이 높은 산화철 결정들임을 확인할 수 있었다(Figure

Figure 9. SEM images of GS1(a) and GS4(b).

Table 4. EDS results of GS1 and GS4

Analysis position	Element(wt%)									
	C	O	Fe	Si	Al	Ca	K	Na	Ti	S
GS1-01	4.30	38.86	3.48	12.31	8.07	6.18	4.87	1.15	0.63	0.16
GS1-02	4.07	36.30	32.14	10.20	8.91	2.95	3.36	1.13	0.92	0.02
GS1-03	3.85	32.95	48.91	9.45	0.26	-	-	-	-	-
GS1-04	3.15	25.66	66.26	0.23	0.47	-	-	-	1.03	-
GS4-01	3.77	23.50	27.19	16.08	7.05	12.13	9.16	1.12	-	-
GS4-02	5.12	15.87	67.01	10.38	-	0.82	-	-	-	-
GS4-03	3.71	10.59	84.39	-	-	-	-	-	1.01	-

Figure 10. Metallurgical microscope of PS1(a, b×50) and PS4(c, d×100).

11, Table 5).

즉 경주사철과 포항사철을 이용한 제련실험을 통해 배출된 슬래그의 미세조직을 관찰한 결과 Ti 함량이 적은 경주사철 슬래그의 경우는 일반적인 제련 슬래그에서 보이는 회색 장주상의 Fayalite와 Wüstite가 넓게 분포하고 있으나, Ti 함량이 높은 포항사철 슬래그에서는 대체로 모든 결정들에서 Ti 이 높게 검출되며, 특히 백색 결정에서는 견상이나 원형상이 아닌 다양한 결정모양을 지닌

Ti 함량이 높은 Magnetite등이 검출됨을 확인되어 Ti 함량에 따라 서로 다른 미세조직의 양상을 보임을 알 수 있었다.

4.3. 괴련철 분석결과

경주사철과 포항사철의 생산물인 괴련철을 금속현미경과 SEM-EDS를 이용하여 미세조직을 관찰하였다. Figure

Figure 11. SEM images of PS1(a) and PS4(b).

Table 5. EDS results of PS1 and PS4

Analysis position	Element(wt%)									
	C	O	Fe	Si	Al	Ca	K	Ti	Mn	Mg
PS1-01	9.42	35.46	24.15	16.86	6.65	2.15	1.40	2.99	0.87	-
PS1-02	8.71	31.99	36.43	13.76	3.67	1.22	0.92	1.31	0.62	1.32
PS1-03	1.41	32.14	40.47	6.88	3.34	1.03	0.77	13.08	0.35	0.47
PS4-01	10.29	36.63	20.03	18.48	7.94	3.00	1.80	1.78	-	-
PS4-02	3.23	30.77	45.28	9.08	0.49	0.84	0.86	5.77	0.60	1.04
PS4-03	1.20	31.63	40.51	2.53	9.70	-	-	17.56	-	1.03
PS4-04	2.53	32.49	41.68	10.40	3.37	0.789	0.93	7.01	-	0.77

Figure 12. Metallurgical microscope of GIB(a, b-×50) and PIB(c, d-×50).

12a, 12b는 경주사철 괴련철의 미세조직으로서 표면부위는 Pearlite가 중심적으로 분포하고 있어 공석강에 가까운 탄소함량을 지니고 있으나 내부에는 Ferrite와 Pearlite가 함께 공존하고 있는 아공석강 조직을 보이고 있다. Figure 12c, 12d는 포항사철 괴련철의 미세조직이며 경주사철 괴련철에 비해 표면, 내부 모두 순철에 가까운 Ferrite 조직만이 넓게 분포하고 있다(Figure 12, Figure 13).

또한 조직 사이로 보이는 검은색 부분은 기공 또는 비금속개재물로서 괴련철 내부에 넓게 분포하고 있음을 볼 수 있다. Figure 13과 Table 6은 경주사철과 포항사철 괴련철의 SEM Image와 각 미세조직의 EDS 분석결과이다. Figure 13a는 경주사철 괴련철의 표면 부분을 SEM으로 세부 관찰한 결과이며 다층구조인 Pearlite가 중심적으로 분포하고 있음을 볼 수 있다. 미세조직 내부에 존재하는 비금속개재물을 EDS로 분석한 결과 GIB-01과 GIB-03

은 유리질 슬래그이며, GIB-02는 철산화물이 존재하여 다양한 비금속 개재물들이 괴련철 내부에 포함됨을 확인할 수 있었다(Figure 13, Table 6).

Figure 13b는 포항사철 괴련철의 SEM Image로서 순철에 가까운 Ferrite가 중심적으로 분포하며 안에는 비금속 개재물들이 넓게 분포하고 있음을 볼 수 있다. 미세조직 내부에 존재하는 비금속개재물을 EDS로 분석한 결과 PIB-01은 Ti 함량이 높은 산화철, PIB-02는 유리질 바탕 기지, PIB-03은 회색 장주상에 Fayalite가 존재함을 볼 수 있다. 즉 경주사철과 포항사철의 제련 생산물인 괴련철은 조직 내부에는 다양한 비금속 개재물들이 분포하고 있어 이를 직접 철기를 제작하기에는 어려움이 있어 정련 및 단점과 같은 과정을 통해 조직을 치밀화하고 내부의 불순물을 제거하는 단계가 필요할 것으로 본다.

Figure 13. SEM images of GIB(a) and PIB(b).

Table 6. EDS results of GIB and PIB

Analysis position	Element(wt%)									
	O	Si	Fe	Al	C	Ca	Ti	K	Mn	V
GIB-01	43.29	17.81	15.19	5.57	5.00	3.98	3.78	2.29	1.63	0.91
GIB-02	26.90	-	69.53	-	3.56	-	-	-	-	-
GIB-03	45.48	18.20	13.56	6.33	4.30	3.71	3.44	2.36	1.35	0.66
PIB-01	29.83	-	46.51	2.30	-	-	19.63	-	-	1.71
PIB-02	34.69	14.21	39.04	5.48	-	2.06	1.48	2.99	-	-
PIB-03	33.45	13.27	43.76	4.22	-	1.70	0.72	1.80	0.51	-

5. 결과 및 고찰

경주사철은 Ti가 적게 함유된 저티탄사철이며, 포항사철은 높은 Ti를 함유한 고티탄사철을 WD-XRF 성분 분석을 통해 알 수 있었다. XRD를 통해 두 종류의 사철에서 공통적으로 Magnetite가 확인되었기 때문에 자철광 제철의 광석이 풍화가 일어나 퇴적된 것으로 추정된다.

경주와 포항에서 채취한 사철을 이용해 제련 실험 후 배출된 슬래그를 XRD로 분석한 결과 경주사철 슬래그의 주요 화합물은 Fayalite와 Wüstite이며, 포항사철 슬래그의 주요 화합물은 Titanomagnetite와 Fayalite가 확인되었다. 즉 포항사철의 높은 Ti함량이 제련 후 슬래그로 함께 배출되어 경주사철과 다른 Titanomagnetite가 검출된 것으로 보인다. Titanomagnetite는 포항사철 슬래그에 함유된 Ti의 영향으로 생성되었으며, 이 화합물은 Magnetite와 Ulvöspinel의 혼성결정이다.

또한 경주사철 슬래그와 포항사철 슬래그를 금속현미경으로 관찰한 결과, 경주사철 슬래그의 경우는 회색 장주상의 Fayaite가 바탕을 이루고 있으며 그 위로 백색 견상의 Wustite가 넓게 분포하고 있다. 이는 고대 제철유적 중 제련 슬래그에서 보이는 일반적인 특징이다. 그러나 포항사철 슬래그의 경우는 회색 장주상의 Fayalite가 바탕을 이루고 있으나 그 위로 TiO_2 함량이 높은 백색의 Magnetite가 넓게 분포하고 있어 경주사철 슬래그와 차이를 보이고 있다. 이는 XRD 분석결과와도 일치하는 내용으로서 원료로서 사용한 포항사철은 TiO_2 의 함량이 높은 고티탄사철이므로 Ti가 슬래그로 배출되어 TiO_2 함량이 높은 Magnetite가 주로 검출된 것으로 보인다.

마지막으로 경주사철과 포항사철 제련 후 생산물인 괴련철을 분석한 결과 경주사철 괴련철의 경우 표면은 Pearlite가 주로 분포하는 공석강에 가까운 탄소량을 보이고 있으나 내부에는 Ferrite와 Pearlite가 함께 공존하는 아공석강 조직을 보이고 있다. 그러나 포항사철 괴련철의 경우는 순철에 가까운 Ferrite 조직이 넓게 분포하고 있다. 이는 경주사철과 포항사철을 이용해 제련을 할 경우 경주사철은 괴련철이 충분한 시간동안 제련로에 있어 탄소가 표면에 침탄할 수 있었으나 포항사철 괴련철은 탄소가 표면으로 침탄할 수 있는 충분한 시간동안 제련로에 머물러 있지 못해 순철에 가까운 괴련철이 생산된 것으로 보인다.

경주사철과 포항사철을 통해 제련하여 생산한 괴련철

의 경우는 내부에 불순물, 기공, 비금속재물 등이 넓게 분포하고 있어 이를 직접 철제 농공구들을 제작하기는 힘들다. 그러므로 괴련철에 불순물을 제거하고 조직을 치밀하게 할 수 있는 정련 및 단접 과정을 거친 소재를 제작하는 것이 무엇보다도 필요해 보인다. 향후 제련 후 생산된 괴련철을 이용하여 정련 및 단접과정에 대한 체계적인 연구를 통해 소재의 특성을 알아보는 것이 필요하다. 또한 소재를 이용한 철물에 대한 분석하여 발굴 유물과 비교하는 것 역시 필요하다.

사 사

전통 제철기술을 이용 다층구조 소재 개발 및 슈퍼프리미엄 주방용 칼 제작 표준화는 2016년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2016M3C1B5906955).

REFERENCES

- Choi, J., Yoo, M.K., Kim, H.T., Kim, Y.H. and Do, J.M., 1991, The ironmaking process in the Korean bloomery furnace. Bulletin of the Korean Institute of Metals and Materials, 4(2), 91-98. (in Korean)
- Choi, J., Kim, S.C. and Do, P.M., 1994, Metallography of iron slag excavated from Bongsan-dong, Yeosu city in the period of the 16th to 19th century. Journal of Conservation Science, 3(1), 13-18. (in Korean with English abstract)
- Cho, H.K., 2015, Manufacturing technology of iron swords in the midwestern Korea from 2nd to 6th century AD. Ph. D. thesis, Kongju National University, Gongju. (in Korean with English abstract)
- Jeong, K.Y., 2002, Iron technologies of the three kingdoms period in Korea. MUNHWAJAE, 35, 138-159. (in Korean with English abstract)
- Jungwon National Research Institute of Cultural Heritage and Museum of Iron., 2014, Report on the reconstitution experiment of Korea's ancient steel furnace. (in Korean with English abstract)
- Kwon, I.C., 2016, Study of microcrystals of iron sand smelting slag per TiO_2 content using Raman microspectroscopy. Master's thesis, Kongju National University, Gongju. (in

- Korean with English abstract)
- Lee, T.Y., 1991, History of the Joseon dynasty mining industry. Industrial Integrated Publishing Company. (in Korean)
- Lee, D.W., 2003, A research of the iron making in the ancient Korea. (in Korean)
- Lee, K.B., 2009, Expansion of Baekje into Tae'an Peninsula and power of Seosan Bujangri. Journal of Society for the Study of Early Korean History, 3, 5-37. (in Korean with English abstract)
- Lee, S.D., 2017, Material characteristics of smelting slags produced by reproduction experiment of ancient iron smelting : According to Ca content. Master's thesis, Kongju National University, Gongju. (in Korean with English abstract)
- Oh, S.J., 2015, Relation of Seven-Branched Sword and the whole iron production site of Seosan-si Jigok, Seven-Branched Sword and sand iron smelting of Baekje. (in Korean)
- Park, S.T., 2004, Metallurgical study of iron slag excavated from Mulgum-up and Jisa-dong area. (in Korean)
- Tyleote, R.F., 1992, A history of metallurgy.
- Yang, S.Y., 1993, Mudeungsan Geumgok-dong. Gwangju National Museum. (in Korean)
- Yang, H.Y., 1996, Engineering of iron and steel manufacture. Munundang. (in Korean)
-